



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off enlegungsschrift
⑩ DE 195 45 630 A 1

⑤1 Int. Cl.
C 11 D 3/37
C 11 D 3/22
C 11 D 3/075
C 11 D 1/86

②1 Aktenzeichen: 195 45 630.0
②2 Anmeldetag: 7. 12. 95
④3 Offenlegungstag: 12. 6. 97

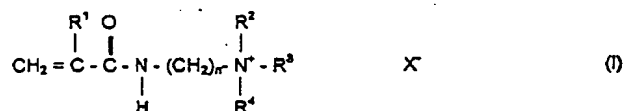
DE 195 45 630 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Jeschke, Rainer, Dr., 40595 Düsseldorf, DE;
Schieferstein, Ludwig, Dr., 40882 Ratingen, DE;
Bocarac, Katica, 40589 Düsseldorf, DE; Birnbrich,
Paul, Dr., 42719 Solingen, DE; Fischer, Herbert, Dr.,
40229 Düsseldorf, DE; Kade, Rainer, 42651 Solingen,
DE; Kiewert, Eva, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Nickel,
Dieter, Dr., 40699 Erkrath, DE; Spackmann,
Horst-Dieter, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Wuhrmann,
Juan-Carlos, Dr., 40593 Düsseldorf, DE

⑤4 Reinigungsmittel für harte Oberflächen

⑤7 Es werden die Verwendung von kationischen Polymeren,
die Monomereinheiten der Formel I



worin

n eine Zahl zwischen 2 und 4, bevorzugt 3, ist
R¹ für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht und
R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und für
Wasserstoff oder eine C₁₋₄-Alk(en)ylgruppe stehen,
X⁻ ein Anion aus der Gruppe der Halogenidanionen oder ein
Monoalkylanion der Schwefelsäurehalbester repräsentiert,
enthalten, als Soil-Release-Verbindungen in Reinigungsmitteln
für harte Oberflächen sowie Reinigungsmittel für harte
Oberflächen beschrieben. Die kationischen Polymere beein-
flussen bei der manuellen Reinigung von harten Oberflächen
die Schmutzablösung und Stabilisierung des abgelösten
Schmutzes positiv. Die Polymere zeigen eine erhöhte Anhaf-
tungstendenz an der Oberfläche und verbessern das Reini-
gungsvermögen des sie enthaltenden Reinigungsmittels.

DE 195 45 630 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von kationischen Polymeren als Soil-Release-Verbindungen in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen. Außerdem betrifft die Erfindung Reinigungsmittel für harte Oberflächen, die diese kationischen Polymere als Soil-Release-Verbindungen enthalten.

Für die Reinigung harter Oberflächen, die im Haushalt und im Gewerbesektor auftreten, werden unterschiedliche Reinigungsmittel verwendet, die sich sowohl in der Konzentration der Reinigungswirkstoffe und in der Anbietungsform, z. B. Konzentrate, Sprühreiniger, Gele, Pulver, als auch im pH-Wert, z. B. saure, neutrale und alkalische Reiniger, unterscheiden. Es handelt sich bei den Reinigungsmitteln im wesentlichen um wäßrige Lösungen von Tensiden, die als Zusatzstoffe Builder, wasserlösliche Lösungsmittel, Lösungsvermittler, wasserlösliche Abrasivstoffe, etc. enthalten können. Um den Anforderungen der Verbraucher gerecht werden zu können, sollen diese Reinigungsmittel gegenüber allen Arten von auftretenden Verschmutzungen wirksam sein.

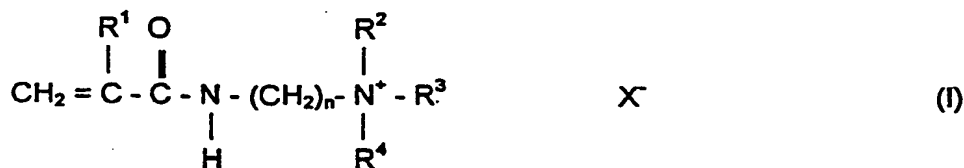
Darüber hinaus wäre es wünschenswert, wenn die Reinigungsmittel Komponenten enthielten, die die Schmutzentfernung bei der zweiten und den nachfolgenden Anwendungen der Mittel erleichtern. Solche Komponenten werden als Soil-Release-Verbindungen bezeichnet. Überwiegend handelt es sich dabei um polymere Verbindungen. Diese Polymere beeinflussen die Oberfläche der zu reinigenden Gegenstände in der Weise, daß sie die Schmutzablösung bei dem zweiten und allen weiteren Reinigungsvorgängen positiv beeinflussen. Sie wirken derart, daß sie beim ersten Reinigungsgang eine gewisse Neigung besitzen, sich auf den gereinigten Oberflächen abzusetzen (Substantivität) und damit deren Oberflächeneigenschaften zu verändern. Die Polymere bilden dabei keine dauerhaften Filme, sondern sie lassen sich mit wäßrigen Lösungen z. B. beim nachfolgenden Reinigen unter Umständen sehr leicht wieder entfernen. Eine Kombination von hoher Benetzungstendenz harter Oberflächen durch ein Soil-Release-Polymer mit einer hohen Stabilität gegenüber Ablösung (in Verbindung mit Stabilisierung des Schmutzes in der Flotte) ohne die Reinigungswirkung von Reinigungsmitteln zu reduzieren, wäre vom Standpunkt des Verbrauchers günstig zu beurteilen.

Stand der Technik

In der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 467 472 wird ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen beschrieben, das als Soil-Release-Verbindungen wasserlösliche anionische kationische oder nichtionische Polymere enthält. Als Beispiele für derartige Polymere werden insbesondere Polymere angegeben, die quaternisierte Ammoniumalkylmethacrylatgruppen im Molekül enthalten. Die in dieser Druckschrift beschriebenen Reinigungsmittel weisen ihre schmutzabweisende Wirkung erst dann auf, wenn das Mittel bereits einmal auf die harte Oberfläche aufgetragen wurde.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die in der Anwendung in wäßrigen Tensidlösungen zur manuellen Reinigung von harten Oberflächen als Soil-Release-Verbindungen wirken, die Schmutzablösung und Stabilisierung des abgelösten Schmutzes in der Reinigungsflotte bereits bei der Erstanwendung positiv beeinflussen oder zumindest sie nicht herabgesetzt, und gegenüber wäßrigen Lösungen eine erhöhte Substantivität zur Oberfläche zeigen, wodurch das Reinigungsvermögen des Reinigungsmittels bei wiederholter Anwendung verbessert wird.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von kationischen Polymeren, die Monomereinheiten der Formel I



worin

n eine Zahl zwischen 2 und 4, bevorzugt 3, ist

R¹ für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht und

R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder eine C₁₋₄ Alk(en)ylgruppe stehen,

X⁻ ein Anion aus der Gruppe der Halogenidanionen oder ein Monoalkylanion der Schwefelsäurehalbesten repräsentiert,

enthalten, als Soil-Release-Verbindungen in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen.

Es wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen kationischen Polymere in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen als Soil-Release-Verbindungen wirken. Insbesondere bei der manuellen Reinigung von harten Oberflächen wird die Schmutzablösung und die Stabilisierung des abgelösten Schmutzes in der Reinigungsflotte positiv beeinflusst und eine verbesserte Substantivität an Oberflächen erreicht.

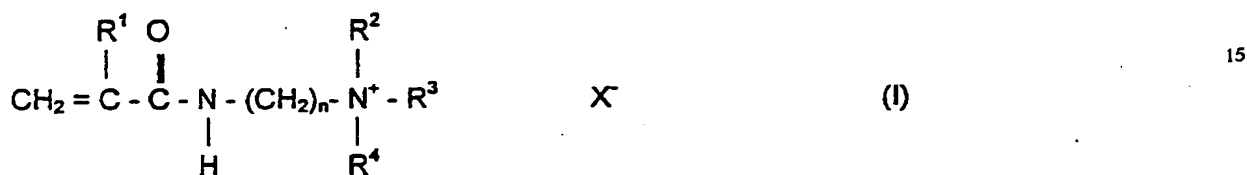
Die Polymere enthalten die Monomereinheiten mit der Formel I bevorzugt in einem Anteil von 40 Mol-% bis 100 Mol-%, besonders bevorzugt über 50 Mol-%. Die Polymere weisen dadurch eine signifikante Soil-Release-Wirkung auf. Neben den Monomereinheiten mit der Formel I können als Comonomere ungesättigte Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und dergleichen, Olefine, wie Ethylen, Propylen und Buten Alkylester von ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure, deren Alkoholkomponenten Alkylgruppen von 1 bis 6 C-Atomen enthalten, wie Methacrylat, Ethylacrylat,

Methylmethacrylat, sowie deren Hydroxyderivate wie 2-Hydroxy-Ethylmethacrylat, mit ungesättigten Gruppen versehene, gegebenenfalls weiter substituierte, aromatische Verbindungen wie Styrol, Methylstyrol, Vinylstyrol und heterocyclische Verbindungen wie Vinylpyrrolidon eingesetzt werden. Als Comonomere werden bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und ihre C₁—C₆-Ester verwendet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polymere können in den Reinigungsmitteln in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel enthalten sein.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wäßrige Reinigungsmittel für harte Oberflächen, die

a) von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 2 Gew.-%, kationische Polymere, die Monomereinheiten mit der Formel I



worin

n eine Zahl zwischen 2 und 4, bevorzugt 3, ist

R¹ für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht und

R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder eine C₁—4-Alk(en)ylgruppe stehen,

X ein Anion aus der Gruppe der Halogenidanionen oder ein Monoalkylanion der Schwefelsäurehalbester repräsentiert,

und

b) 0,1 bis 50 Gew.-% von einem nichtionischen Tensid oder mehreren nichtionischen Tensiden

enthalten.

Als nichtionische Tenside, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, eignen sich z. B. Alkylpolyglykoside und C₈—C₁₈-Alkylalkoholether und stickstoffhaltige Tenside.

Alkylpolyglykoside sind bekannte nichtionische Tenside und können durch die Formel II beschrieben werden



worin R⁵ für einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen Glucoserest, und p für Zahlen von 1 bis 10 stehen.

Alkylpolyglykoside (APG) mit der Formel II können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 9013977 verwiesen.

Die Alkylpolyglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkylpolyglykoside sind somit Alkylpolyglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel II gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahlen zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß, und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylpolyglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylpolyglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist.

C₈—C₁₈-Alkylalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether stellen ebenfalls bekannte nichtionische Tenside dar. Sie können durch die Formel III beschrieben werden



worin R⁶ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und d für Zahlen von 1 bis 20 steht.

Die C₈—C₁₈-Alkylalkoholpolypropylen/polyethylenglykolether mit der Formel III kann man durch Anlagerung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid an Alkylalkohole, vorzugsweise an Fettalkohole, erhalten. Typische Beispiele sind Polyglykolether der Formel III, in der R⁶ für einen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, c für 0 bis 2 und d für Zahlen von 2 bis 7 steht.

Es können auch endgruppenverschlossene C₈—C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolether eingesetzt werden, d. h. Ver-

bindungen in denen die freie OH-Gruppe in der Formel III verethert ist. Die endgruppenverschlossenen C_8-C_{18} -Alkylalkoholpolyglykoether können nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Vorzugsweise werden C_8-C_{18} -Alkylalkoholpolyglykoether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid, umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel III, in der R^6 für einen technischen Fettalkoholrest, vorzugsweise $C_{12/14}$ -Kokosalkylrest, c für 0 und d für 5 bis 10 stehen, die mit einer Butylgruppe verschlossen sind.

Als weitere nichtionische Tenside können stickstoffenthaltende Tenside z. B. Fettsäurepolyhydroxyamide, beispielsweise Glucamide, und Ethoxylate von Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 10 bis 22 C-Atomen vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen. Der Ethoxylierungsgrad dieser Verbindungen liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Bevorzugt sind Ethanolamid-Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen. Zu den besonders geeigneten Verbindungen gehören die Laurinsäure-Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.

Als weitere tensidische Bestandteile, die im Sinne dieser Anmeldung als nichtionische Tenside eingesetzt werden können, sind amphotere oder zwitterionische Tenside, z. B. Betaintenside oder Fettaminooxide zu erwähnen.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel als zusätzliche Tensidkomponente Aniontenside enthalten. Die Aniontenside können in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 7,0 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Aniontenside und kationische Polymere liegen vorzugsweise in einem Verhältnis von 20 : 1 bis 1 : 20, insbesondere 10 : 1 bis 1 : 10 vor.

Geeignete Aniontenside sind z. B. C_8-C_{18} -Alkylsulfate, C_8-C_{18} -Alkylethersulfate, C_8-C_{18} -Alkansulfonate, C_8-C_{18} - α -Olefin sulfonate, sulfonierte C_8-C_{18} -Fettsäuren, C_8-C_{18} -Alkylbenzolsulfonate, Sulfonbernsteinsäuremono- und -di- C_1-C_{12} -Alkylester, C_8-C_{18} -Alkylpolyglykoethercarboxylate, C_8-C_{18} -N-Acyltauride, C_8-C_{18} -N-Sarkosinate und C_8-C_{18} -Alkylisethionate.

Wegen ihrer schaumdämpfenden Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Mittel auch Seifen, d. h. Alkali- oder Ammoniumsalze gesättigter oder ungesättigter C_6-C_{22} -Fettsäuren, enthalten. Die Seifen können in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt werden.

Fakultativ können weiterhin die in flüssigen Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, z. B. Allzweckreinigern und manuellen Geschirrspülmitteln, enthaltenen üblichen Hilfsstoffe enthalten sein. Bei diesen Stoffen handelt es sich um Builder, wie z. B. Salze der Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure, Gluconsäure, Citronensäure; Lösungsmittel, wie z. B. Ethanol, Isopropanol, Glykolether; Hydrotrope, wie z. B. Cumolsulfonat, Octylsulfat, Butylglucosid, Butylglykol; Reinigungsverstärker; Viskositätsregler, wie z. B. synthetische Polymere wie Polysaccharide, Polyacrylate; pH-Regulatoren, wie z. B. Citronensäure, Alkanolamine oder NaOH; Konservierungsmittel; Desinfektionswirkstoffe; Farb- und Duftstoffe sowie Trübungsmittel oder auch Hautschutzmittel, wie sie in EP-A-522 556 beschrieben sind. Der pH-Wert der Reinigungsformulierungen kann dabei über einen weiten Bereich variiert werden, bevorzugt ist jedoch ein Bereich von 2,5 bis 10,5.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße Reinigungsmittel als anwendungsfertige Lösung vor, die insbesondere als Sprühreiniger eingesetzt werden kann.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße Reinigungsmittel als gießfähiges Reinigungsmittelkonzentrat vor, das zusätzlich eine wasserlösliche Abrasivkomponente enthalten kann. Derartige Reinigungsmittel enthalten ein wasserlösliches Salz, und sind in konzentrierter Form als Scheuermittel und verdünnt als Allzweckreinigungsmittel geeignet. In dieser Ausführungsform eignen sich die erfindungsgemäßen Mittel sowohl als Allzweckreiniger als auch zur manuellen Reinigung von Geschirr, insbesondere von stark verschmutztem Kochgeschirr.

Als wasserlösliche Abrasivkomponente eignen sich insbesondere Alkalimetallcarbonate, vorzugsweise Natriumbicarbonat, die eine mittlere Korngröße von etwa $200 \mu m \pm 100 \mu m$ aufweisen. Die Abrasivkomponente liegt in einer Menge von vorzugsweise über 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das erfindungsgemäße Mittel, vor.

Zur Stabilisierung der Abrasivkomponente liegt das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise als Gel vor. Die Viskosität und damit die Fließeigenschaften der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel lassen sich durch Zusatz von bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,3 bis 3 Gew.-% Polyolen der Formel $HO-R-OH$, worin R einen gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituierten Alkylrest mit etwa 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, positiv beeinflussen. Zu den Polyolen gehören zum Beispiel Ethylenglykol, n- und iso-Propylenglykole sowie Glycerin.

Ein weiterer möglicher Zusatz besteht aus in der Natur vorkommenden Polymeren und deren Derivate wie etwa Xanthan, weiteren Polysacchariden und/oder Gelatine in Mengen von bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,1 bis 1,0 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich besonders zum Reinigen von harten Oberflächen wie z. B. Emaille, Glas, Porzellan, PVC und anderen Kunststoffen, Linoleum, Keramikfliesen, Marmor und Metallen. Im Handel wird dabei zwischen den Handgeschirrspülmitteln, die in der Regel zum Reinigen von Geschirr, Gläser, Bestecken, Töpfen, Schüsseln etc. eingesetzt werden, und den Allzweckreinigern, die in der Regel zum Reinigen von im Haushalt vorhandenen größeren Flächen eingesetzt werden, unterschieden.

Die Vorteile der vorliegenden Erfindung werden in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

Beispiele

Physikalische Untersuchungen

Die Wirkung der Polymere auf den Reinigungsvorgang wurde mit verschiedenen physikalischen Methoden charakterisiert.

Bei den Untersuchungen wurde der in Tabelle 1, Beispiel 1 genannte Allzweckreiniger (AZR) als Basis verwendet, dem jeweils 0,2 Gew.-% Polymer aus der im folgenden aufgezählten Gruppe zugesetzt wurden.

Polymer a: Poly-Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid

Polymer b: Poly-Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid-co-Natriumacrylat-co-Ethylacrylat im Verhältnis 8 : 3 : 6 Mol-Teile

Polymer c: Poly-Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid-co-2-Ethylhexylacrylat im Verhältnis 9 : 1 Gewichtsteile

Polymer d: Poly[beta(N-methyl-NN-diethylammonium)ethylmethacrylat] (aus EP-A-467 472)

Prüfung der dynamischen Grenzflächenspannung σ_G am Beispiel von Ölschmutz

Die dynamische Grenzflächenspannung σ_G wurde für verschiedene Öle mit dem Tropfen/Volumen-Tensiometer (TVT1, Fa. Lauda, gem. Bedienungsanleitung) bestimmt, um die Kurzzeitkinetik bei der Senkung der Grenzflächenspannung untersuchen zu können. Im folgenden ist stellvertretend der zeitliche Verlauf der Grenzflächenspannung σ_G [mN/m] für Mazola, ein handelsübliches Pflanzenöl, bestimmt. Die Inhaltsstoffe der Reinigungsformulierungen sind in Tabelle 1 und die Versuchsergebnisse für die Beispiele B1 bis B5 sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 1

Inhaltsstoff	B1	B2	B3	B4	B5
C _{8/10} -Alkylpolyglucosid p = 1,5	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
C _{12/14} -Fettalkoholether mit 6 EO	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Kokosfettsäure	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
NaHCO ₃	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Polymer a		0,20			
Polymer b			0,20		
Polymer c				0,20	
Polymer d					0,20
Konservierungsmittel	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 2

Zeit [sec.]	Dynamische Grenzflächenspannung				
	σ_G [mN/m]				
	B1 (Vergleich)	B2	B3	B4	B5 (Vergleich)
25	7,8	4,4	4,5	7,2	7,8
35	7,2	4,2	4,2	6,1	7,2
45	6,75	3,9	3,9	5,4	6,7
55	6,5	3,8	3,8	4,7	6,6
65	6,3	3,6	3,6	4,2	6,4
75	6,0	3,5	3,4	4,0	6,0
85	5,8	3,2	3,2	3,9	5,8
95	5,7	2,9	3,2	3,8	5,4

Aus den in Tabelle 2 dargestellten Ergebnissen wird deutlich, daß die Reinigerformulierungen, die die erfindungsgemäß verwendeten, kationischen Polymere enthielten, einen für die Schmutzentfernung deutlich günstigeren Verlauf zeigen, als die polymerfreien oder auch die Reinigerformulierungen, die die aus der EP-A-467 472 bekannten Polymere enthalten.

Benetzungsversuche

Um den unterschiedlichen Soil-Release-Effekt der, verschiedene Polymere enthaltenden, Reinigerlösungen auf Oberflächen zu beweisen, wurden Benetzungsversuche mit wäßrigen Lösungen an PVC durchgeführt. Die Versuche wurden nach der Wilhelmy-Methode mittels einem Kontaktwinkel- und Adsorptionsmeßsystem der Fa. Krüss GmbH, Hamburg durchgeführt. Dazu wurden die Substrate in die jeweiligen Reiniger-Lösungen getaucht, woraufhin man die Lösungen abtropfen und den verbleibenden Rest der Reinigerlösung eingetrocknet ließ. Die Benetzungsspannung σ_B [mN/m] wird danach beim Eintauchen der Substrate in Wasser detektiert. Zur Bestimmung der Soil-Release-Wirkung vergleicht man nun mit Substraten, bei denen die eingetrocknete Schicht des Restes der Reinigerlösung ein oder ggf. mehrmals mit Wasser abgespült und wiederum getrocknet wurde. Die in Tabelle 3 aufgeführten Ergebnisse zeigen die Ergebnisse nach einem solchen zusätzlichen Spülschritt. Die Benetzungsspannung σ_G [mN/m], als Oberflächeneffekt, wurde dabei für verschiedene Eintauchtiefen [mm] gemessen und aus diesen Daten der Grenzwert extrapoliert.

Als Reinigerformulierungen wurden verwendet:

Reiniger 1 analog Tabelle 1 Beispiel 1 (ohne Polymerzusatz)

Reiniger 2 analog Tabelle 1 Beispiel 3 (mit einem erfindungsgemäßem Polymer)

Reiniger 3 analog Tabelle 1 Beispiel 5 (Polymer gemäß EP-A 0467472)

Tabelle 3

Benetzungsspannung					
σ_B [mN/m]					
Reiniger 1 aus Lösung	Reiniger 1 1x Wasser	Reiniger 2 aus Lösung	Reiniger 2 1x Wasser	Reiniger 3 aus Lösung	Reiniger 3 1x Wasser
44	17,5	43	31	44	18,5

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß an der PVC-Oberfläche die hydrophilisierende Wirkung der Eintrocknungsschicht bei Polymerzusatz auch nach einem Spülprozeß noch deutlich feststellbar ist. Dieser Effekt tritt bei Reinigungsmitteln, die die aus EP-A-467 472 bekannten Polymere enthalten, in signifikant geringerem Maße auf,

wonach sich auch ein erheblich besserer Soil-Release-Effekt der erfindungsgemäßen Polymeren zeigen läßt.

Prüfung des Reinigungsvermögens

Zur Prüfung des Reinigungsvermögens der erfindungsgemäß formulierten Reinigerzusammensetzungen diente die unten nach "Seifen-Öle-Fette-Wachs", 112, 371 (1986) beschriebene Testmethode, die sehr gut reproduzierbare Ergebnisse liefert. Danach wurde das zu prüfende Reinigungsmittel auf eine künstlich angeschmutzte Kunststoffoberfläche gegeben. Als künstliche Anschmutzung für die verdünnte Anwendung des Reinigungsmittels wurde ein Gemisch aus Ruß, Maschinenöl, Triglycerid aus gesättigten Fettsäuren und niedersiedendem aliphatischen Kohlenwasserstoff verwendet. Die Testfläche von 26 × 28 cm wurde mit Hilfe eines Flächenstreichers gleichmäßig mit 2 g der künstlichen Anschmutzung beschichtet.

Ein Kunststoffschwamm wurde jeweils mit 10 ml der zu prüfenden Reinigungsmittellösung getränkt und mechanisch auf der ebenfalls mit 10 ml der zu prüfenden Reinigungsmittel beschichteten Testfläche bewegt. Nach 10 Wischbewegungen wurde die gereinigte Testfläche unter fließendes Wasser gehalten und der lose sitzende Schmutz entfernt. Die Reinigungswirkung, d. h. der Weißgrad der sogenannten Kunststoffoberfläche wurde mit einem Farb-Differenz-Meßgerät "Microcolor" (Dr. Lange) gemessen. Als Weiß-Standard diente die saubere unbehandelte weiße Kunststoffoberfläche.

Die Messung der sauberen Oberfläche entsprach 100% und die der angeschmutzten Fläche 0%, so daß die abgelesenen Werte der gereinigten Kunststoff-Flächen mit dem Prozentgehalt Reinigungsvermögen (% RV) gleichgesetzt werden konnten. Bei den nachstehenden Versuchen sind die angegebenen % RV-Werte die nach dieser Methode ermittelten Werte für das Reinigungsvermögen der untersuchten Reinigungsmittel. Sie stellen jeweils Mittelwerte aus drei gleichen Versuchen dar.

Die Meßwerte wurden in Relation zum Reinigungsergebnis als Standard benutzt, die erfindungsgemäßen Polymere nicht enthaltenden, AZR-Rezeptur gesetzt.

Meßwerte Probe × 100/Meßwert Standard = % RV relativ

Einige ausgewählte Beispiele für Reinigerformulierungen (B6 bis B22) sowie die mit ihnen erhaltenen Reinigungsergebnisse sind in den Tabellen 4 bis 7 wiedergegeben.

Tabelle 4

Allzweckreiniger Verdünnungskonzentrat im schwachalkalischen Bereich

Inhaltsstoff	B6	B7	B8	B9	B10
C _{8/10} -Alkylpolyglucosid p = 1,5	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
C _{12/14} -Fettalkoholether mit 6 EO	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Kokosfettsäure	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
NaHCO ₃	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Polymer a		0,8			
Polymer b			0,6	0,40	
Polymer c					0,40
Konservierungsmittel	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Reinigungsvermögen (%) bei Konzentration 9 ml/l	100	148	158	139	135

Tabelle 5

Allzweckreiniger mit Aniontensid im schwachalkalischen Bereich

Inhaltsstoff	B11	B12	B13	B14
Na-Dodecylbenzolsulfonat	1,00	1,00	1,00	1,00
C _{12/14} -Fettalkoholether mit 6 EO	3,00	3,00	3,00	3,00
C _{8/10} -Alkylpolyglucosid p = 1,5	4,00	4,00	4,00	4,00
Kokosfettsäure	0,5	0,5	0,5	0,5
Citronensäure	3,00	3,00	3,00	3,00
NaOH	1,90	1,90	1,90	1,90
Polymer a		1,0		
Polymer b			1,0	
Polymer c				1,0
Konservierungsmittel	0,20	0,20	0,20	0,20
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Reinigungsvermögen (%) bei Konzentration 9 ml/l	100	156	137	138

Tabelle 6

Badreiniger im schwachsauren Bereich

Inhaltsstoff	B15	B16	B17	B18
C _{8/10} -Alkylpolyglucosid p = 1,5	3,85	3,85	3,85	3,85
C _{12/14} -Fettalkoholether mit 6 EO	1,00	1,00	1,00	1,00
Citronensäure	4,80	4,80	4,80	4,80
NaOH	1,00	1,00	1,00	1,00
Ethanol	1,00	1,00	1,00	1,00
Polymer a		0,30		
Polymer b			0,30	
Polymer c				0,30
Konservierungsmittel	0,20	0,20	0,20	0,20
Parfümöl	0,90	0,90	0,90	0,90
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Reinigungsvermögen (%) bei Konzentration 8 ml/l	100	139	150	145

Tabelle 7

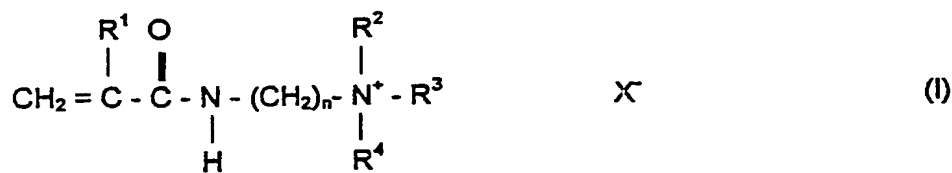
Allzweckreiniger mit wasserlöslichem Abrasivstoff im schwachalkalischen Bereich

Inhaltsstoff	B19	B20	B21	B22
Na-C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkoholsulfat	5,00	5,00	5,00	5,00
C _{12/14} -Fettalkoholether mit 2,5 EO (NRE)	3,50	3,50	3,50	3,50
C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkoholether mit 4 EO	0,30	0,30	0,30	0,30
Kokosfettsäure	1,00	1,00	1,00	1,00
Natriumbicarbonat	50,00	50,00	50,00	50,00
Polymer a		0,30		
Polymer b			0,30	
Polymer c				0,30
Propylenglykol	0,50	0,50	0,50	0,50
Konservierungsmittel	0,20	0,20	0,20	0,20
Parfümöl	0,40	0,40	0,40	0,40
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Reinigungsvermögen (%) bei Konzentration 3 ml/l	100	123	120	122

Aus den Beispielen wird deutlich, daß die Reinigungswirkung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel gegenüber ölhaltigem Schmutz bei der verdünnten Anwendung von Allzweckreiniger-Konzentraten und bei der unverdünnten Anwendung bei Sprühreinigern deutlich höher liegt als die des Mittels, das keine kationischen Polymere enthält.

Patentansprüche

1. Verwendung von kationischen Polymeren, die Monomereinheiten mit der Formel



worin

n eine Zahl zwischen 2 und 4, bevorzugt 3, ist

R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht und

R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder eine C₁₋₄-Alk(en)ylgruppe stehen,

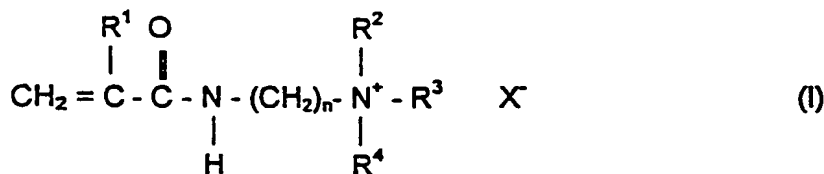
X⁻ ein Anion aus der Gruppe der Halogenidanionen oder ein Monoalkylanion der Schwefelsäurehalbesten repräsentiert,

enthalten, als Soil-Release-Verbindungen in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen Polymere die Monomere mit der Formel I in einem Anteil von 40 bis 100 Mol-% enthalten.

3. Reinigungsmittel für harte Oberflächen, das enthält:

a) 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 5 Gew.-%, kationische Polymere, die Monomereinheiten mit der Formel:



worin

n eine Zahl zwischen 2 und 4, bevorzugt 3, ist

R¹ für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht und

R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder eine C₁-4-Alk(en)ylgruppe stehen,

X ein Anion aus der Gruppe der Halogenidanionen oder ein Monoalkylanion der Schwefelsäurehalbestere repräsentiert,

und

b) 0,1 bis 50 Gew.-% von einem nichtionischen Tensid oder mehreren nichtionischen Tensiden.

4. Reinigungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als nichtionische Tenside Alkylpolyglykoside der Formel II



worin R⁵ für einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen Glucoserest, und p für Zahlen von 1 bis 10 stehen, und/oder

Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel III



worin R⁶ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und d für Zahlen von 1 bis 20 steht,

enthält:

5. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß es anionische Tenside in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel, enthält.

6. Reinigungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es anionische Tenside und die kationischen Polymere mit der Formel I in einem Gewichtsverhältnis von 20 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 10 enthält.

7. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtionische stickstoffhaltige Tenside in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthält.

8. Reinigungsmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es stickstoffhaltige Tenside aus der Gruppe der amphoteren Tenside, Fettsäurealkanolamide Fettsäurepolyhydroxyamide und Alkylaminooxide enthält.

9. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß es stickstoffhaltige Tenside und die kationischen Polymere mit der Formel I in einem Gewichtsverhältnis von 40 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 20 : 1 bis 1 : 5 enthält.

10. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Abrasivkomponente aus der Gruppe der Alkalimetallcarbonate enthält.

11. Reinigungsmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Abrasivkomponente eine mittlere Korngröße von etwa 200 µm ± 100 µm aufweist.

12. Reinigungsmittel nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Abrasivkomponente Natriumbicarbonat ist.

13. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 3 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Allzweckreiniger ist.

14. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 3 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Handgeschirrspülmittel ist.